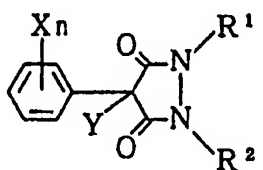
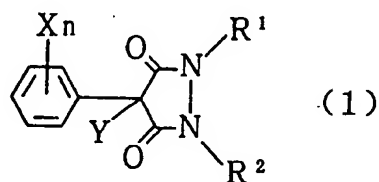


<b>(51) 国際特許分類6</b> C07D 231/32, A01N 43/56	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> WO99/20610  <b>(43) 国際公開日</b> 1999年4月29日(29.04.99)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP98/04525  <b>(22) 国際出願日</b> 1998年10月7日(07.10.98)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平9/307933 1997年10月21日(21.10.97) JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 大塚化学株式会社 (OTSUKA KAGAKU KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒540-0021 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号 Osaka, (JP) <b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</b> 高橋宣好(TAKAHASHI, Nobuyoshi)[JP/JP] 中川博文(NAKAGAWA, Hirofumi)[JP/JP] 遠藤慶典(ENDO, Yoshinori)[JP/JP] 〒772-0021 徳島県鳴門市里浦町里浦字花面649-2 大塚化学株式会社 鳴門研究所内 Tokushima, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 田村 巖(TAMURA, Iwao) 〒560-0872 大阪府豊中市寺内1丁目4番5-103号 田村特許事務所 Osaka, (JP)	<b>(81) 指定国</b> AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  添付公開書類 国際調査報告書	
<b>(54) Title: 4-ARYL-4-SUBSTITUTED PYRAZOLIDINE-3,5-DIONE DERIVATIVES</b>  <b>(54) 発明の名称 4-アリール-4-置換ピラゾリジン-3,5-ジオン誘導体</b>  <div style="text-align: center;"> (1)</div> <b>(57) Abstract</b> 4-Aryl-4-substituted pyrazolidine-3,5-dione derivatives represented by general formula (1), useful as the active ingredient of acaricides, insecticides or herbicides, wherein R <sup>1</sup> and R <sup>2</sup> represent each independently C <sub>1</sub> to C <sub>4</sub> alkyl, or R <sup>1</sup> and R <sup>2</sup> are bonded together to represent a saturated or unsaturated divalent C <sub>3</sub> to C <sub>4</sub> hydrocarbon group which may be substituted by C <sub>1</sub> to C <sub>4</sub> alkyl or halogeno; X represents C <sub>1</sub> to C <sub>4</sub> alkyl, C <sub>1</sub> to C <sub>4</sub> haloalkyl or halogeno; Y represents halogeno or nitro; and n represents an integer of 0 to 3.		

(57)要約

式(1)で示される4-アリール-4-置換ピラゾリジン-3,5-ジオン誘導体は殺ダニ剤、殺虫剤もしくは除草剤の有効成分として有用である。



[式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は互いに独立して炭素数1から4のアルキル基を表し、あるいはR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は一緒になって、任意に炭素数1から4のアルキル基またはハロゲン原子で置換されてよい炭素数3～4の飽和もしくは不飽和の2価の炭化水素基を表す。Xは炭素数1から4のアルキル基、炭素数1から4のハロアルキル基またはハロゲン原子を表し、Yはハロゲン原子またはニトロ基を表す。nは0から3の整数を表す。]

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサウ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	ML モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MR モーリタニア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ヴェトナム
CH スイス	IN インド	NE ニジェール	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェッコ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KR 韓国	RU ロシア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SD スーダン	
EE エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン	

## 明 細 書

## 4-アリール-4-置換ピラゾリジン-3,5-ジオン誘導体

## 5 技術分野

本発明は、新規な4-アリール-4-置換ピラゾリジン-3,5-ジオン誘導体およびそれを有効成分とする殺ダニ剤、殺虫剤もしくは除草剤に関するものである。

## 10 背景技術

これまで、ある種の4-アリール-4-ハロピラゾリジン-3,5-ジオン誘導体は公知である。たとえば、4-アリール-4-ハロピラゾリジン-3,5-ジオン誘導体としては、アナーレス デ キミカ (An. Quim. ), 71巻, 396-399 (1975年) には、下記の化合物A、化合物Bおよび化合物Cが、

15 4-クロロ-4-フェニルピラゾリン-3,5-ジオンとジエン類のディールス-アルダー反応によって得られることが記載されている。また、アナーレス デ キミカ (An. Quim. ), 75巻, 931-935 (1979年) には、4-クロロ-4-フェニルピラゾリン-3,5-ジオンとジエン類のディールス-アルダー反応によって得られる下記の化合物Dおよび化合物Eが、

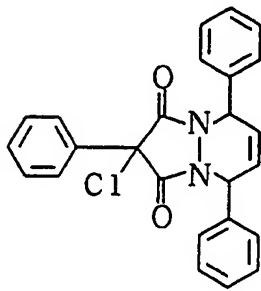
20 ザステロイドの合成中間体として記載されている。さらに、コメント., ポンティフ. アカデミー. サイエンス. (Comment., Pontif. Acad. Sci. ), 2巻, 8 (1975年) にも下記の化合物A、化合物Bおよび化合物Cが、対応する4-フェニルピラゾリジン-3,5-ジオン誘導体の塩素化によって得られることが記載されている。

25 しかしながら、一般式(1)で示される本発明化合物は、これらの公知技術に

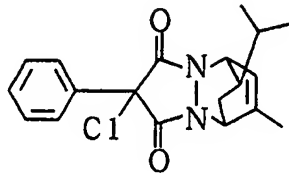
包含されない新規化合物である。

一方、4-アリール-4-ニトロピラゾリジン-3,5-ジオン誘導体は、全くの新規化合物である。

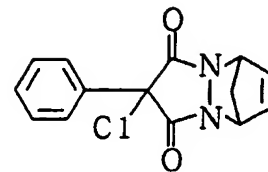
5



化合物 A

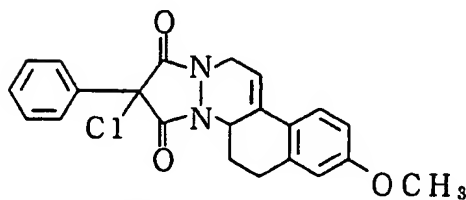


化合物 B

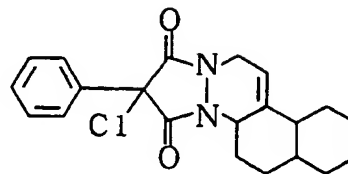


化合物 C

10



化合物 D



化合物 E

15

殺虫剤および殺ダニ剤の長年にわたる使用により、近年、害虫が抵抗性を獲得し、従来の殺虫剤による防除が困難になっており新規な殺虫剤の開発が期待されている。また、除草剤の分野においても、新規な薬剤の開発が期待されている。

本発明の課題は極めて高い殺虫、殺ダニ活性を有するのみならず、高い除草活性を有する 4-アリール-4-置換ピラゾリジン-3,5-ジオン誘導体を提供することにある。

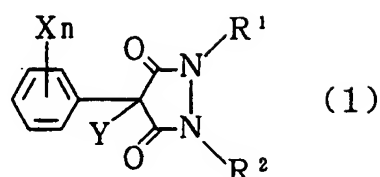
20

#### 発明の開示

本発明は、式(1)で示される 4-アリール-4-置換ピラゾリジン-3,5-ジオン誘導体、それらの製造方法、並びにそれを含有する殺ダニ剤、殺虫剤も

25

しくは除草剤に係る。



5

[式中、 $R^1$ および $R^2$ は互いに独立して炭素数1から4のアルキル基を表し、あるいは $R^1$ と $R^2$ は一緒になって、任意に炭素数1から4のアルキル基またはハロゲン原子で置換されてよい炭素数3～4の飽和もしくは不飽和の2価の炭化水素基を表す。 $X$ は炭素数1から4のアルキル基、炭素数1から4のハロアルキル基またはハロゲン原子を表し、 $Y$ はハロゲン原子またはニトロ基を表す。 $n$ は0から3の整数を表す。]

10

一般式(1)において、炭素数1から4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基を挙げることができる。

15

炭素数1から4のハロアルキル基としては、フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2-クロロエチル基、1-フルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、1-フルオロプロピル基、2-クロロプロピル基、3-フルオロプロピル基、3-クロロプロピル基、1-フルオロブチル基、1-クロロブチル基、4-フルオロブチル基等を挙げることができる。

20

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。

炭素数3～4の飽和もしくは不飽和の2価の炭化水素基としては、トリメチレン基、テトラメチレン基、プロペニレン基等を挙げることができる。

25

本発明化合物は、低薬量で各種の有害生物に対して効力を示す。その有害生物

としては、例えば、以下のような農業害虫が挙げられる。

ダニ目：例えば、ナミハダニ、ミカンハダニ、リンゴダニ、カンザワダニ等のハダニ類、チャノホコリダニ等のホコリダニ類等、

5 半翅目：例えば、ヒメトビウンカ、トビイロウンカ等のウンカ類、ツマグロヨコバイ、フタテンヒメヨコバイ等のヨコバイ類、モモアカアブラムシ、ワタアブラムシ、リンゴミドリアブラムシ等のアブラムシ類、カメムシ類、カイガラムシ類、コナジラミ類等、

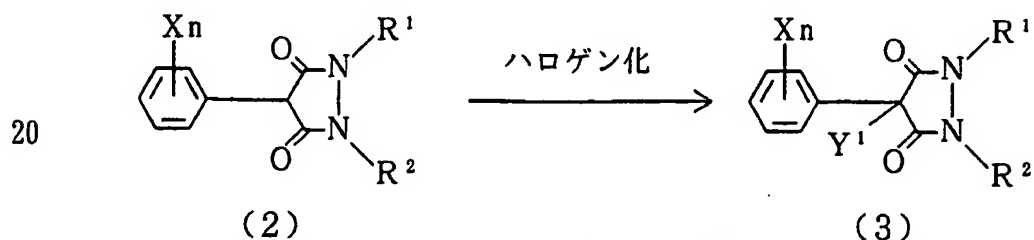
アザミウマ目：例えば、チャノキイロアザミウマ、ミナミキイロアザミウマ、ミカンキイロアザミウマ、ヒラズハナアザミウマ等のアザミウマ類、

10 双翅目：例えば、ネギハモグリバエ、マメハモグリバエ等。

また、本発明の化合物は、農業害虫に止まらず、アカイエカ、イエバエ等の各種衛生害虫やその他の害虫等に対しても活性を有する。

本発明化合物はハコベ、メヒシバ、コナギ、ノビエ、カヤツリグサ、ミズガヤツリ等の農業上問題となる雑草を低薬量で防除することも可能である。これらの  
15 効果については、後に記載した生物試験例において具体的に示した。

一般式（１）で表される本発明化合物のうち、一般式（３）で表される本発明化合物は下記の反応式に従って製造することができる。



〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $X$ および $n$ は前記と同じ意味を表し、 $Y^1$ はハロゲン原子を表す。〕

上記反応式によれば一般式（２）で表される４-アリールピラゾリジン-３，  
25 ５-ジオン誘導体を不活性溶媒中でハロゲン化剤と反応させることにより一般式

(3) で表される本発明化合物が製造される。

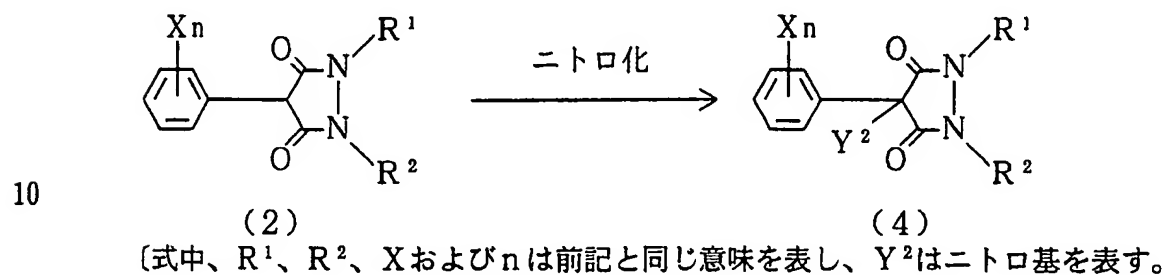
上記一般式(2)で表される4-アリールピラゾリン-3,5-ジオン誘導体は、特表平6-506201号等に記載された方法に準じて合成することができる。

5        ハロゲン化に用いられるハロゲン化剤としては塩素、塩化チオニル、塩化スルフリル、ホスゲン、三塩化リン、五塩化リン、臭素、臭化チオニル、臭化スルフリル、五臭化リン、オキシ臭化リン等の無機ハロゲン化物およびN-クロロコハク酸イミド(NCS)、N-ブロモコハク酸イミド(NBS)等の有機ハロゲン化物、次亜塩素酸ナトリウム等のアルカリ金属次亜塩素酸塩、次亜塩素酸tert-  
10        ブチル等の有機次亜塩素酸化物などが挙げられる。また、反応に用いられるハロゲン化剤の量は、一般式(2)で表される4-アリールピラゾリン-3,5-ジオン誘導体1当量に対して、1~10当量、好ましくは1~4当量である。

      ハロゲン化において用いられる溶媒としては、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、  
15        o-クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類が挙げられる。反応温度は、特に限定されないが、通常-30℃から使用する溶媒の沸点以下の範囲内である。あるいは、溶媒を用いることなく0℃からハロゲン化剤の還流温度内で反応させることも可能である。反応時間は、前記の濃度、温度等によって変化するが、通常  
20        0.1~6時間程度で十分である。また、必要に応じて触媒の存在下に反応させてもよい。用いられる触媒としては、過酸化ベンゾイル(BPO)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸(ACVA)等のラジカル開始剤が挙げられる。その使用量としては、一般式(3)  
      )で表される化合物に対して0.00001~1当量、好ましくは0.0001~  
25        0.1当量である。

本発明の上記 4-アリール-4-ハロピラゾリジン-3,5-ジオン誘導体 (3) は溶媒抽出、再結晶およびカラムクロマトグラフィー、プレパラティブ薄層クロマトグラフィー等の各種のクロマトグラフィーなどの通常の方法により精製することができる。

5      また、一般式 (1) で表される本発明化合物のうち、一般式 (4) で表される本発明化合物は下記の反応式に従って製造することができる。



15      上記反応式によれば、一般式 (2) で表される 4-アリールピラゾリジン-3,5-ジオン誘導体を溶媒中でニトロ化剤と反応させることにより一般式 (4) で表される本発明化合物が製造される。

20      ニトロ化剤としては、混酸、硝酸、発煙硝酸あるいは硝酸カリウム等のアルカリ金属硝酸塩等が挙げられる。反応に供するニトロ化剤の量は、一般式 (2) で表される 4-アリールピラゾリジン-3,5-ジオン類 1 当量に対して 1~10 当量、好ましくは 1~2 当量である。ニトロ化で用いられる溶媒としては、混酸の成分である濃硫酸を溶媒として用いる以外に、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、無水酢酸等の酸無水物を挙げることができる。反応温度は、特に限定されないが、0℃から使用する溶媒の沸点の範囲内である。反応時間は、前記の濃度、温度等によって変化するが、通常 0.1~6 時間程度である。

25      本発明の上記 4-アリール-4-ニトロピラゾリジン-3,5-ジオン誘導体



(4) は溶媒抽出、再結晶およびカラムクロマトグラフィー、プレパラティブ薄層クロマトグラフィー等の各種のクロマトグラフィーなどの通常の方法により精製することができる。

5 本発明化合物を殺虫剤、殺ダニ剤あるいは除草剤の有効成分として用いる場合は、他の成分を加えず、そのまま使用してもよいが、通常は、固体担体、液体担体、ガス状担体を混合し、必要に応じて界面活性剤、その他の製剤用補助剤を添加して、油剤、乳剤、水和剤、フロアブル剤、粒剤、粉剤、エアゾール、煙霧剤等に製剤して使用する。

10 これらの製剤には、有効成分として本発明化合物を、通常、重量比で0.01～95%含有するのが好ましい。

製剤化の際に用いられる固体担体としては、たとえば粘土類（カオリンクレイ、珪藻土、合成含水酸化珪素、ベントナイト、フバサミクレイ、酸性白土等）、タルク類、セラミック、その他の無機鉱物（セライト、石英、硫黄、活性炭、炭酸カルシウム、水和シリカ等）、化学肥料（硫安、磷安、硝安、尿素、塩安等）等の微粉末あるいは粒状物等が挙げられ、液体担体としては、例えば水、アルコール類（メタノール、エタノール等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン等）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メチルナフタレン等）、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、シクロヘキサン、灯油、軽油等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、ニトリル類（アセトニトリル、イソブチロニトリル等）、エーテル類（ジイソプロピルエーテル、ジオキサン等）、酸アミド類（N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等）、ハロゲン化炭化水素類（ジクロロメタン、トリクロロエタン、四塩化炭素等）、ジメチルスルホキシド、大豆油、綿実油等の植物油等が挙げられ、ガス状担体、すなわち噴射剤としては、例えばブタンガス、LPG（液化石油ガス）、ジメチルエーテル、炭酸ガス等が挙げられる。

25

界面活性剤としては、例えばアルキル硫酸エステル類、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルアリールエーテル類およびそのポリオキシエチレン化物、ポリエチレングリコールエーテル類、多価アルコールエステル類、糖アルコール誘導体等が挙げられる。

5 固着剤や分散剤等の製剤用補助剤としては、例えばカゼイン、ゼラチン、多糖類（でんぶん粉、アラビアガム、セルロース誘導体、アルギン酸等）、リグニン誘導体、ベントナイト、糖類、合成水溶性高分子（ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸類等）が挙げられ、安定剤としては、例えば、  
10 PAP（酸性リン酸イソプロピル）、BHT（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール）、BHA（2-tert-ブチル-4-メトキシフェノールと3-tert-ブチル-4-メトキシフェノールの混合物）、植物油、鉱物油、界面活性剤、脂肪酸、またはそのエステル等が挙げられる。

このようにして得られる製剤は、そのままあるいは水等で希釈して用いる。また他の殺虫剤、殺線虫剤、殺ダニ剤、殺菌剤、除草剤、植物成長調節剤、共力  
15 剤、土壌改良剤、動物用飼料等と混合して、または混合せずに同時に用いることもできる。

本発明化合物を農業用殺虫剤、殺ダニ剤もしくは除草剤として用いる場合、その施用量は、通常、100㎡あたり0.01～500グラムであり、乳剤、水和剤、フロアブル剤等を水で希釈して用いる場合は、その施用濃度は通常、0.1  
20 ～1000ppm、好ましくは1～500ppmであり、粒剤、粉剤等は何ら希釈することなく製剤のままで施用する。

これらの施用量、施用濃度は、いずれも製剤の種類、施用時期、施用場所、施用方法、害虫もしくは雑草の種類、被害程度等の状況によって異なり、上記の範囲にかかわることなく増加させたり、減少させたりすることができる。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明を製造例、製剤例および試験例により、さらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。まず、本発明化合物の製造例を示す。表においてMeはメチル、Etはエチル、iPrはイソプロピルを示す。

#### 製造例 1

4-クロロ-1,2-ジメチル-4-(2,4,6-トリメチルフェニル)ピラゾリジン-3,5-ジオン (本発明化合物 19) の合成

1,2-ジメチル-4-(2,4,6-トリメチルフェニル)ピラゾリジン-3,5-ジオン 0.50g (2.0 mmol)、N-クロコハク酸イミド 0.32g (2.4 mmol)、過酸化ベンゾイル 19mg (0.08 mmol) および四塩化炭素 20mlの混合物を30分加熱還流した。反応液に水を加えてクロロホルムで抽出した。抽出液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下で留去したのち、残渣をヘキサンで洗浄することにより、黄白色結晶の4-クロロ-1,2-ジメチル-4-(2,4,6-トリメチルフェニル)ピラゾリジン-3,5-ジオン 0.44g (収率78%)を得た。

#### 製造例 2

4-クロロ-4-(2-クロロフェニル)-1,2-ジメチルピラゾリジン-3,5-ジオン (本発明化合物 3) の合成

4-(2-クロロフェニル)-1,2-ジメチルピラゾリジン-3,5-ジオン 0.50g (2.1 mmol) のクロロホルム 10ml溶液に、氷冷下で塩化スルフリル 0.28g (2.1 mmol) のクロロホルム溶液 5mlを滴下した。この混合物を氷冷下で30分攪拌した。反応液を水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下で留去した

のち、残渣をヘキサンで洗浄することにより、黄白色結晶の4-クロロ-1,2-ジメチル-4-(2-クロロフェニル)ピラゾリジン-3,5-ジオン 0.43g (収率74%)を得た。

### 製造例3

5        4-ブロモ-4-(2-クロロフェニル)-1,2-ジメチルピラゾリン-3,5-ジオン (本発明化合物21) の合成

1,2-ジメチル-4-(2-クロロフェニル)ピラゾリジン-3,5-ジオン 0.50g (2.1mmol) のクロロホルム 10ml溶液に、氷冷下で臭素 0.33g (2.1mmol) のクロロホルム溶液 5mlを滴下した。この混合物を氷冷下で30分  
10 分攪拌した。反応液を水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下で留去したのち、残渣をヘキサンで洗浄することにより、黄色結晶の4-ブロモ-4-(2-クロロフェニル)-1,2-ジメチルピラゾリン-3,5-ジオン 0.50g (収率75%)を得た。

### 15 製造例4

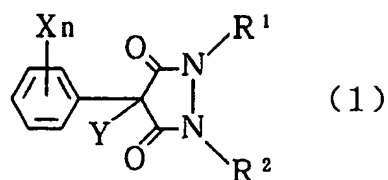
1,2-ジメチル-4-ニトロ-4-(2,4,6-トリメチルフェニル)ピラゾリジン-3,5-ジオン (本発明化合物36) の合成

1,2-ジメチル-4-(2,4,6-トリメチルフェニル)ピラゾリジン-3,5-ジオン 0.70g (2.8mmol) のクロロホルム 20ml溶液に、室温で発煙  
20 硝酸 0.13ml (3.1mmol) を加えた。この混合物を室温のまま15分攪拌した。反応液を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下で留去し残渣をカラムクロマトグラフィー (ベンゼン：酢酸エチル=3：1) で精製し、黄白色結晶の1,2-ジメチル-4-ニトロ-4-(2,4,6-トリメチルフェニル)ピラゾリジン-3,5-ジオン 0.53g (収率64%)を得た。

25        上記製造例に示したいずれかの方法に準じて製造した化合物およびその物理化

学的性質を表1～6に示す。

表1



化合物	Xn	Y	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	mp (°C)
1	—	C1	Me	Me	93～94
2	2-F	C1	Me	Me	144～147
3	2-Cl	C1	Me	Me	192～193
4	2-Cl	C1	Me	Et	110～112
5	2-Cl	C1	Me	iPr	126～127
6	2-Cl	C1	Et	Et	129～130
7	3-Cl	C1	Me	Me	73～74
8	4-Cl	C1	Me	Me	178～179
9	2-Br	C1	Me	Me	197～198
10	2-Me	C1	Me	Me	168～169
11	2-CF <sub>3</sub>	C1	Me	Me	131～132
12	2,3-Cl <sub>2</sub>	C1	Me	Me	157～158
13	2,4-Cl <sub>2</sub>	C1	Me	Me	176～177
14	2,5-Cl <sub>2</sub>	C1	Me	Me	143～144
15	2,6-Cl <sub>2</sub>	C1	Me	Me	147～148
16	3,4-Cl <sub>2</sub>	C1	Me	Me	120～121
17	3,5-Cl <sub>2</sub>	C1	Me	Me	127～128
18	2,4,6-Cl <sub>3</sub>	C1	Me	Me	185～186

表 2

化合物	X n	Y	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	mp (°C)
19	2, 4, 6-Me <sub>3</sub>	Cl	Me	Me	98~100
20	—	Br	Me	Me	100~101
21	2-Cl	Br	Me	Me	198~199
22	2-Cl	Br	Et	Et	143~144
23	4-Cl	Br	Me	Me	185~186
24	2-Me	Br	Me	Me	176~177
25	2, 3-Cl <sub>2</sub>	Br	Me	Me	178~179
26	2, 4-Cl <sub>2</sub>	Br	Me	Me	174~175
27	2, 6-Cl <sub>2</sub>	Br	Me	Me	138~139
28	2, 5-Cl <sub>2</sub>	Br	Me	Me	178~179
29	3, 4-Cl <sub>2</sub>	Br	Me	Me	124~125
30	3, 5-Cl <sub>2</sub>	Br	Me	Me	119~120
31	2, 4, 6-Me <sub>3</sub>	Br	Me	Me	101~103
32	2-Cl	NO <sub>2</sub>	Me	Me	118~119
33	2-Cl	NO <sub>2</sub>	Et	Et	109~110
34	4-Cl	NO <sub>2</sub>	Me	Me	123~124
35	2-Me	NO <sub>2</sub>	Me	Me	106~107
36	2, 4-Cl <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	Me	Me	130~131
37	2, 4, 6-Me <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	Me	Me	136~137

表 3

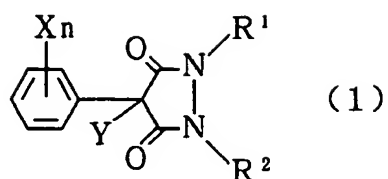
化合物	$^1\text{H-NMR}$ $\delta$ (ppm, $\text{CDCl}_3$ )
1	3.33 (s, 6H) , 7.35 (m, 3H) , 7.62~7.70 (m, 2H)
2	3.36 (s, 6H) , 7.31 (dd, 1H) , 7.35~7.45 (m, 1H) , 7.50 (dd, 1H) , 7.87 (dt, 1H)
3	3.37 (s, 6H) , 7.32~7.47 (m, 3H) , 8.01 (dd, 1H)
4	1.32 (t, 3H) , 3.34 (s, 3H) , 3.58~3.70 (m, 1H) , 3.97~4.10 (m, 1H) , 7.35~7.45 (m, 3H) , 8.02 (dd, 1H)
5	1.47~1.68 (m, 6H) , 3.38 (s, 3H) , 4.34~4.50 (m, 1H) , 7.35~7.45 (m, 3H) , 8.00 (dt, 1H)
6	1.31 (t, 6H) , 3.70~3.95 (m, 4H) , 7.36~7.49 (m, 3H) , 8.02 (d, 1H)
7	3.34 (s, 6H) , 7.30~7.40 (m, 2H) , 7.60~7.65 (m, 1H) , 7.70 (m, 1H)
8	3.34 (s, 6H) , 7.39 (d, 2H) , 7.68 (d, 2H)
9	3.39 (s, 6H) , 7.31 (dt, 1H) , 7.49 (dt, 1H) 7.57 (dd, 1H) , 8.04 (dt, 1H)
10	2.19 (s, 3H) , 3.38 (s, 6H) , 7.16 (dd, 1H) 7.28~7.36 (m, 2H) , 7.86 (dd, 1H)
11	3.35 (s, 6H) , 7.58 (t, 1H) , 7.68~7.78 (m, 2H) , 8.31 (d, 1H)
12	3.38 (s, 6H) , 7.39 (t, 1H) , 7.56 (dd, 1H) 7.96 (dd, 1H)
13	3.37 (s, 6H) , 7.38~7.45 (m, 2H) , 7.95 (d, 1H)
14	3.37 (s, 6H) , 7.31 (d, 1H) , 7.37 (dd, 1H) 8.00 (d, 1H)
15	3.35 (s, 6H) , 7.23 (d, 1H) , 7.38 (d, 2H)
16	3.35 (s, 6H) , 7.49 (d, 1H) , 7.61 (dd, 1H) 7.83 (d, 1H)
17	3.36 (s, 6H) , 7.40 (d, 1H) , 7.63 (d, 2H)
18	3.35 (s, 6H) , 7.41 (s, 2H)

表 4

化合物	$^1\text{H-NMR}$ $\delta$ (ppm, $\text{CDCl}_3$ )
19	2.23 (s, 3H), 2.43 (s, 6H), 3.35 (s, 6H), 6.85 (s, 2H)
20	3.32 (s, 6H), 7.32~7.42 (m, 3H), 7.80~7.85 (m, 2H)
21	3.37 (s, 6H), 7.30~7.40 (m, 3H), 8.06 (dd, 1H)
22	1.31 (t, 6H), 3.72~3.95 (m, 4H), 7.32~7.45 (m, 3H), 8.05~8.12 (m, 1H)
23	3.33 (s, 6H), 7.37 (d, 2H), 7.84 (d, 2H)
24	2.16 (s, 3H), 3.37 (s, 6H), 7.11~7.15 (m, 1H), 7.27~7.36 (m, 3H), 7.89~7.93 (m, 1H)
25	3.38 (s, 6H), 7.36 (t, 1H), 7.56 (dd, 1H), 8.00 (dd, 1H)
26	3.36 (s, 6H), 7.35~7.40 (m, 2H), 7.99 (d, 1H)
27	3.35 (s, 6H), 7.22 (d, 1H), 7.78 (d, 2H)
28	3.37 (s, 6H), 7.29 (d, 1H), 7.35 (dd, 1H), 8.05 (d, 1H)
29	3.33 (s, 6H), 7.47 (d, 1H), 7.78 (dd, 1H), 8.00 (d, 1H)
30	3.34 (s, 6H), 7.38 (d, 1H), 7.80 (d, 2H)
31	2.23 (s, 3H), 2.43 (s, 6H), 3.34 (s, 6H), 6.85 (s, 2H)
32	3.36 (s, 6H), 7.26 (d, 1H), 7.33~7.50 (m, 3H)
33	1.25 (t, 6H), 3.70~3.90 (m, 4H), 7.24 (dd, 1H), 7.36 (dt, 1H), 7.44 (dt, 1H), 7.51 (dd, 1H)
34	3.38 (s, 6H), 7.46 (d, 2H), 7.87 (d, 2H)
35	2.48 (s, 3H), 3.37 (s, 6H), 7.12~7.40 (m, 4H)
36	3.40 (s, 6H), 7.22 (d, 1H), 7.36 (dd, 2H), 7.52 (d, 1H)
37	2.25 (s, 6H), 2.26 (s, 3H), 3.39 (s, 6H), 6.90 (s, 2H)



表 5



化合物	X <sub>n</sub>	Y	—R <sup>1</sup> —R <sup>2</sup> —	mp (°C)
38	2-C1	C1	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —	228~229
39a	2-C1	C1	—CH(Me)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	209~210
*				
39b	2-C1	C1	—CH(Me)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	208~209
*				
40	2-C1	C1	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	167~168
41	2-C1	C1	—CH(Me)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	128~130
42	2-C1	C1	—CH=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	135~137
43	2, 4, 6-Me <sub>3</sub>	C1	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	132~133
44	2-C1	NO <sub>2</sub>	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	148~149
45	2-C1	C1	—CHClCHClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	148~149

\*シリカゲル薄層クロマトグラフィー (25 TLC plastic sheets 20×20cm Silica gel 60 F<sub>254</sub>, Merck/展開溶媒: ヘキサン/酢酸エチル=1/1) においてR<sub>f</sub>値の大きいジアステレオマーを39aとし、R<sub>f</sub>値の小さいジアステレオマーを39bとした。

表6

化合物	$^1\text{H-NMR}$ $\delta$ (ppm, $\text{CDCl}_3$ )
38	2.40~2.53 (m, 2H), 3.60~3.74 (m, 2H), 4.08~4.18 (m, 2H), 7.36~7.48 (m, 3H), 7.99 (dd, 1H)
39a	1.52 (d, 3H), 2.12~2.22 (m, 1H), 2.52~2.66 (m, 1H), 3.69~3.79 (m, 1H), 4.00~4.08 (m, 1H) 4.37~4.48 (m, 1H), 7.33~7.47 (m, 3H), 7.98 (dd, 1H)
39b	1.62 (d, 3H), 2.16~2.27 (m, 1H), 2.64~2.75 (m, 1H), 3.74~3.85 (m, 1H), 3.90~4.00 (m, 1H) 4.25~4.38 (m, 1H), 7.35~7.45 (m, 3H), 8.08 (dd, 1H)
40	1.80~1.95 (m, 4H), 3.65~3.80 (m, 4H), 7.35~7.48 (m, 3H), 8.02 (dd, 1H)
41	1.35~1.48 (m, 3H), 1.70~2.10 (m, 4H), 3.12~3.46 (m, 1H), 4.12~4.27 (m, 1H) 4.42~4.65 (m, 1H), 7.35~7.45 (m, 3H), 8.01 (d, 1H)
42	2.40~2.67 (m, 2H), 3.69 (ddd, 1H), 4.25 (ddd, 1H), 5.37~5.44 (m, 1H), 7.15 (d, 1H), 7.35~7.50 (m, 3H) 8.03 (d, 1H)
43	1.80~1.95 (m, 4H), 2.23 (s, 3H), 2.44 (s, 6H), 3.65~3.77 (m, 4H), 8.65 (s, 2H)
44	1.78~2.00 (m, 4H), 3.65~3.85 (m, 4H), 7.27~7.50 (m, 4H)
45	2.18 (brd, 1H), 2.8~2.94 (m, 1H), 3.75 (ddd, 1H), 4.38 (ddd, 1H), 4.56 (dd, 1H), 6.37 (s, 1H), 7.37~7.50 (m, 3H), 7.95~8.0 (m, 1H)

次に製剤例を示す。なお、部は重量部を表す。

#### 製剤例 1 乳剤

本発明化合物の各々 10 部を、ソルベッソ 150 (45 部) および N-メチル  
ピロリドン 35 部に溶解し、これにソルポール 3005 X (東邦化学製乳化剤)  
5 10 部を加え、攪拌混合して各々の 10% 乳剤を得た。

#### 製剤例 2 水和剤

本発明化合物の各々 20 部を、ラウリル硫酸ナトリウム 2 部、リグニンスル  
ホン酸ナトリウム 4 部、合成含水酸化珪素微粉末 20 部およびクレー 54 部  
を混合した中に加え、ジュースミキサーで攪拌混合して 20% 水和剤を得た。

#### 10 製剤例 3 粒剤

本発明化合物の各々 5 部に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2 部、  
ベントナイト 10 部およびクレー 83 部を加え十分攪拌混合する。適当量の水  
を加え、更に攪拌し、造粒機で造粒し、通風乾燥して 5% 粒剤を得た。

#### 製剤例 4 粉剤

15 本発明化合物の各々 1 部を適当量のアセトンに溶解し、これに合成含水酸化珪  
素微粉末 5 部、酸性リン酸イソプロピル (PAP) 0.3 部およびクレー 93.  
7 部を加え、ジュースミキサーで攪拌混合し、アセトンを蒸発除去して 1% 粉剤  
を得た。

#### 製剤例 5 フロアブル剤

20 本発明化合物の各々 20 部とポリオキシエチレントリスチルフェニルエーテ  
ルリン酸エステルトリエタノールアミン 3 部、ローダジル 426 R (シリコー  
ン系消泡剤) 0.2 部を含む水 20 部を混合し、ダイノミルを用いて湿式粉碎後、  
プロピレングリコール 8 部およびキサントガム 0.32 部を含む水 60 部と  
混合し 20% 水中懸濁液を得た。

25 次に本発明化合物が、殺ダニ剤、殺虫剤および除草剤の有効成分として有用で

あることを試験例により示す。

#### 試験例1 ナミハダニに対する殺虫試験

十分吸水した不織布（4.5×5.5cm）上にインゲンマメ葉片（約3.5×4.5cm）をのせ、その上にナミハダニ雌成虫（約30個体）を寄生させ、25±2℃、湿度40%の恒温室内に静置した。次に本発明化合物のメタノール溶液にS orpol 355（東邦化学製）水溶液（100ppm）を加え、本発明化合物の薬液（200ppm）を調製した。次に、この薬液（2.0ml）を散布したのち風乾し、恒温室内（25±2℃、湿度50%）で静置し、処理2日後にナミハダニの死虫率を調査した。

その結果、以下の化合物が50%以上の死虫率を示した。

本発明化合物：No. 3、5、9、10、13、14、15、18、19、21、24、26、27、28、31、35、37、38、39a、39b、41、43。

#### 試験例2 モモアカアブラムシに対する殺虫試験

十分吸水した不織布にモモアカアブラムシの幼虫（約30個体）が寄生したキャベツ第2葉の葉片（径2cm）をのせ、25±2℃、湿度50%の恒温室内に静置した。翌日、試験例1で記載した薬液（200ppm）を散布したのち風乾し、恒温室内で3日間静置し、モモアカアブラムシの死虫率を調査した。

その結果、以下の化合物が50%以上の死虫率を示した。

本発明化合物：No. 15、18、19、31、37、43。

#### 試験例3 ヒメトビウンカに対する殺虫試験

ポット（3×4×4cm）植え込みに試験例1で記載した本発明化合物の薬液2.5ml（濃度200ppm）を土壌表面に滴下した。薬液が土壌に浸透した後、ヒメトビウンカ3齢幼虫を放虫（約30個体）し、恒温室内（25±2℃、湿度50%）で静置し、処理7日後にヒメトビウンカの死虫率を調査した。

その結果、以下の化合物が50%以上の死虫率を示した。

本発明化合物：No. 3、4、5、9、10、13、15、18、19、21、  
26、27、31、32、37、43。

#### 試験例4 除草活性試験（土壌処理試験および茎葉処理試験）

- 5 所定量の本発明化合物を少量のアセトンに溶解させ、Tween 80水溶液で希釈して2000ppmの薬液を調製した。5cm角のポットに水田土を充填し、ハコベ、クサネム、ノビエ、メヒシバの種子を適量播種したのち、軽く覆土した。土壌処理は播種直後、茎葉処理については室温23℃、16時間照明の室内で検定植物を8日間生育させたのち、土壌処理は薬液を土壌表面に均一に滴下、茎葉処理は薬液を散布処理した。検定薬量は有効成分換算で4kg/haに設定し、土壌、
- 10 茎葉処理とも薬液 0.5mlを供した。土壌処理ポットを23℃の定温室内に、茎葉処理ポットをガラス温室内に移して14日間植物を生育させた後、0（無作用）、10、20、30、40、50（完全枯死）の6段階で除草活性を評価し、その結果を表7～8に示した。

表7

化合物	薬量 (kg/ha)	土壌処理試験			
		ハコベ	クサネム	メヒシバ	ノビエ
19	4	50	30	50	50
27	4	50	10	50	50
31	4	50	40	50	50

表 8

化合物	薬量 (kg/ha)	茎葉処理試験			
		ハコベ	クサネム	メヒシバ	ノビエ
19	4	40	10	40	50
27	4	30	10	40	50
31	4	50	40	50	50

## 試験例 5 除草活性試験（湛水処理試験）

口径 8 cm のポットに水田土を充填し、水を加えて湛水状態とした。翌日、ノビエ、カヤツリグサ、コナギの種子を播種するとともに、ミズガヤツリの塊茎を埋植したのち、薬剤処理をおこなった。検定薬量は有効成分換算で 4 kg/ha に設定し、上記試験例 4 で調整した薬液 1 ml を湛水面に滴下した。処理後 14 日間ガラス温室内にて植物を生育させたのち、0（無作用）、10、20、30、40、50（完全枯死）の 6 段階で除草活性を評価し、その結果を表 9 に示した。

表 9

化合物	薬量 (kg/ha)	湛水処理試験			
		コナギ	カヤツリグサ	ノビエ	ミズガヤツリ
19	4	50	50	50	50
27	4	20	0	50	50
31	4	50	50	50	50

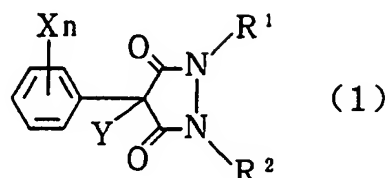
### 産業上の利用可能性

本発明化合物は多くの農業害虫に対して優れた殺虫、殺ダニ活性を示す。また、本発明化合物には、農業上問題となる多くの雑草に対して優れた除草活性を示す。したがって、本発明化合物は、有用な有害生物防除剤を提供することができる。

## 請求の範囲

1. 式(1)で示される4-アリール-4-置換ピラゾリジン-3,5-ジオン誘導体。

5



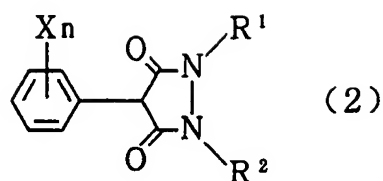
10 [式中、R¹およびR²は互いに独立して炭素数1から4のアルキル基を表し、あるいはR¹とR²は一緒になって、任意に炭素数1から4のアルキル基またはハロゲン原子で置換されてよい炭素数3～4の飽和もしくは不飽和の2価の炭化水素基を表す。Xは炭素数1から4のアルキル基、炭素数1から4のハロアルキル基またはハロゲン原子を表し、Yはハロゲン原子またはニトロ基を表す。nは0から3の整数を表す。]

15 2. 式(1)においてYがハロゲン原子である請求の範囲第1項記載の4-アリール-4-ハロピラゾリジン-3,5-ジオン誘導体。

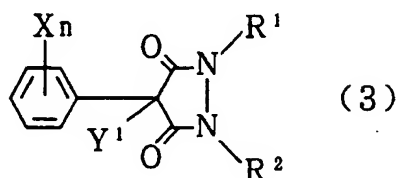
3. 式(1)においてYがニトロ基である請求の範囲第1項記載の4-アリール-4-ニトロピラゾリジン-3,5-ジオン誘導体。

20 4. 式(2)で示される4-アリールピラゾリジン-3,5-ジオン誘導体をハロゲン化して、式(3)で示される4-アリール-4-ハロピラゾリジン-3,5-ジオン誘導体を得ることを特徴とする4-アリール-4-ハロピラゾリジン-3,5-ジオン誘導体の製造方法。



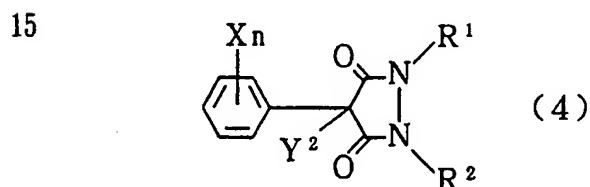


5 [式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、X及びnは前記と同じ。]



10 [式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、X及びnは前記と同じ。 $Y^1$ はハロゲン原子を表す。]

5. 式(2)で示される4-アリールピラゾリジン-3,5-ジオン誘導体をニトロ化して、式(4)で示される4-アリール-4-ニトロピラゾリジン-3,5-ジオン誘導体を得ることを特徴とする4-アリール-4-ニトロピラゾリジン-3,5-ジオン誘導体の製造方法。



15 [式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、X及びnは前記と同じ。 $Y^2$ はニトロ基を表す。]

20 6. 請求の範囲第1項記載の4-アリール-4-置換ピラゾリジン-3,5-ジオン誘導体の1種または2種以上を有効成分として含有することを特徴とする殺ダニ剤、殺虫剤もしくは除草剤。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04525

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C07D231/32, A01N43/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C07D231/32, A01N43/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY (STN), WPI/L (QUESTEL)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 8-269015, A (Mitsubishi Chemical Corp.), 15 October, 1996 (15. 10. 96) (Family: none)	1-6
Y	JP, 5-117240, A (Bayer AG.), 14 May, 1993 (14. 05. 93) & EP, 508126, A & US, 5332720, A	1-6
Y	JP, 6-506201, A (CIBA-Geigy AG.), 14 July, 1994 (14. 07. 94) & WO, 92/16510, A1 & EP, 577629, A & US, 5494890, A	1-6
Y	JP, 9-506341, A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 24 June, 1997 (24. 06. 97) & EP, 729461, A & US, 5747516, A	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 December, 1998 (16. 12. 98)Date of mailing of the international search report  
19 January, 1999 (19. 01. 99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/04525

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> C07D231/32, A01N43/56

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> C07D231/32, A01N43/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN)、WPI/L (QUESTEL)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 8-269015, A (三菱化学株式会社)、15. 10 月. 1996 (15. 10. 96) (ファミリーなし)	1-6
Y	J P, 5-117240, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフ ト)、14. 5月. 1993 (14. 05. 93) & EP, 508 126, A&US, 5332720, A	1-6
Y	J P, 6-506201, A (チバーガイギー アクチエンゲゼル シャフト)、14. 7月. 1994 (14. 07. 94) & WO, 92/16510, A1&EP, 577629, A&US, 549 4890, A	1-6
Y	J P, 9-506341, A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌム ール・アンド・カンパニー) 24. 6月. 1997 (24. 06. 97) & EP, 729461, A&US, 5747516, A	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 12. 98

国際調査報告の発送日

19.01.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐野 整 博

4C

7019

電話番号 03-3581-1101 内線 3452